IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

"Express Mail" Mailing Label Number EV 292 353 302 US

Date of Deposit July 14, 2003

I hereby certify that this paper or fee is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR 1.10 on the date indicated above and is addressed to the Commissioner of Patents, P.O. Box 1450, Alexandrian VA 22313-1450, Mail Stop: Patent

Application .

osalie A. Centeno, Secretary

In the application of:

Julius Peter

Serial Number:

Not Yet Known

Filing Date:

July 14, 2003

For:

METHOD OF PRODUCING RUBBER MIXTURES

Commissioner of Patents Alexandria, VA 22313

REQUEST FOR GRANT OF PRIORITY DATE

With reference to the above-identified application, applicants herewith respectfully request that this application be granted the priority dates of July 12, 2002 and November 2, 2002.

In compliance with the requirements of 35 USC § 119, applicant herewith respectfully submits Recrtified copies of the basic German Patent Application Serial Numbers 102 31 524.8 and 102 51 032.6.

Respectfully submitted,

Robert W. Becker, Reg. No. 26,255,

for the Applicants

Telephone: (505) 286-3511 Telefax: (505) 286-3524

Robert W. Becker & Associates 707 Highway 66 East, Suite B Tijeras, NM 87059

RWB/rac

BUN

Akte

Anr

Ani

Be

IPr

si Di

ZUSAMMENFASSUNG

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen in einem Stempelkneter (1) oder einer Aggregatkombination aus einem Stempelkneter (1) und einem vorzugsweise unterhalb desselben angebrachten stempellosen Kneter (4).

Auf die im Stempelkneter (1) gemischte Mischung wird während des Mischprozesses bei gleichzeitiger Vergrößerung seines Arbeitsvolumens und/oder während des Entleervorganges und/oder bei zusätzlichem Vorhandensein eines stempellosen Kneters (4) (Aggregatkombination) auf die in den stempellosen Kneter (4) überführte Mischung im Verlaufe des weiteren Mischprozesses oberflächlich eine Flüssigkeit aufgebracht, deren Siedepunkt unterhalb der angestrebten Endtemperatur der Mischung liegt und die im Verlauf der weiteren Verarbeitung rückstandsfrei verdampft wird. Alternativ können die inneren Metallflächen des stempellosen Kneters (4) vor oder während der Überführung des Mischgutes vom Stempelkneter (1) in den stempellosen Kneter (4) durch Aufbringung von Flüssigkeit und/oder Anblasen mit vorzugsweise getrockneter Luft gekühlt werden, wobei die Flüssigkeit im Verlauf der weiteren Verarbeitung rückstandsfrei verdampft wird.

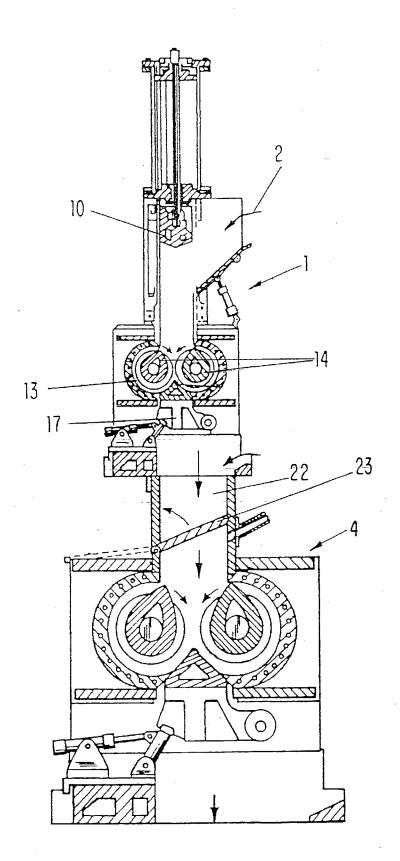
20

5

10

15

4 Fig.



11.07.2002

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KAUTSCHUKMISCHUNGEN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen in einem Stempelkneter oder einer Aggregatkombination aus einem Stempelkneter und einem vorzugsweise unterhalb desselben angebrachten stempellosen Kneter.

Bei der Herstellung von Kautschukmischungen ist strebt man eine möglichst niedrige Mischungstemperatur an: beim Grundmischen wegen der besseren Füllstoffverteilung; beim Fertigmischen wegen der geringeren Gefahr vorzeitiger Anvulkanisation; bei wärmeempfindlichen Polymeren, beispielsweise bei Naturkautschuk, um eine Schädigung der Polymerketten durch die Einwirkung hoher Temperaturen zu vermeiden.

15

20

werden.

10

Die Reduktion der Mischungstemperatur ist daher seit Jahrzehnten Gegenstand der Maschinen- und Verfahrensentwicklung, wie z. B. durch die Entwicklung von Knetern mit ineinandergreifenden Rotoren, von HESC-Rotoren (High Efficiency, Super Cooling Rotoren), durch die unterschiedliche Lage der Kühlkanäle in den Knettrögen, durch den Einsatz niedriger Drehzahlen und vielen anderen Maßnahmen mehr.

Bei diesen Verfahren handelt es sich aber um eine indirekte Kühlung, bei der der den Kneter umschließende Trog oder der Rotor durch das in den Kühlkanälen umlaufende Wasser gekühlt wird und so die beim Mischen entstehende Wärme abgeführt wird. Das in den Kühlkanälen umlaufende Wasser hat keinen Kontakt mit der Mischung. Treten am Kneter Risse auf, muß der Kneter stillgelegt und repariert

Ein grundsätzlicher Nachteil des Verfahrens der indirekten Kühlung durch umlaufendes Wasser im Trog oder in den Rotoren ist, dass man auf die Wärmeleitfähigkeit und die –kapazitäten der Metallschichten im Trog bzw. in den Rotoren angewiesen ist, wobei bekannt ist, dass insbesondere hochverschleissfeste Metalllegierungen eine schlechte Wärmeleitfähigkeit aufweisen.

Dies hat zur Folge, dass sich die Temperaturen der Mischung und der Metallmassen antizyklisch verhalten, d. h. bei dem erforderlichen Kühlprozess müssen während des Mischvorganges zunächst die Metallmassen des Kneters abgekühlt werden, bevor eine nennenswerte Kühlung des Mischgutes einsetzt. Die Herstellung von Kautschukmischungen in einer Mischstufe ("Einstufenverfahren") ist daher trotz vieler anderer Vorteile, wie z. B. geringer Platzbedarf, in der Regel auf kleine Kneter und/oder plastische, langsam vulkanisierende Mischung beschränkt und ist für eine ausreichende (online) Kühlung während des Mischprozesses oft mit langen Gesamtmischzeiten verbunden.

10

15

20

25

30

Um bei der Herstellung von Kautschukmischungen eine hinreichend niedrige Mischungstemperatur zu gewährleisten, werden daher derzeit 80 bis 90 % aller weltweit hergestellten Mischungen, insbesondere die in Großknetern hergestellten Reifenmischungen, in Zwei- oder Mehrstufenprozessen hergestellt, wobei es jeweils erforderlich ist, die Mischungen nach jeder Mischstufe aus dem Kneter auszuwerfen, auf einem Walzwerk oder einem Austragsextruder zu einem Fell zu Formen, abzukühlen und anschließend einem oder mehreren Mischprozess(en) zuzuführen. Diese Vorgehensweise ist mit hohem Kosten- und Zeitaufwand verbunden und daher unwirtschaftlich.

Aus der EP 0 472 931 A1 und der DE 37 02 833 A1 ist es bekannt, eine Kautschukmischung in einer Aggregatkombination aus einem Stempelkneter und einem darunter angeordneten stempellosen Kneter herzustellen, wobei es insbesondere bei dem Einsatz von stempellosen Knetern mit ineinandergreifenden Rotoren möglich ist, das Mischgut vor dem Zusatz weiterer Stoffe abzukühlen und so in einem Anlagenzyklus fertig zu mischen. Da der stempellose Kneter dabei zumeist mit niedrigerer Drehzahl betrieben wird, ist es möglich, den antizyklischen Temperaturverlauf zwischen dem Kneter und Mischung zu reduzieren, wodurch die erwünschte Kühlung der Mischung bereits zu einem früheren Zeitpunkt einsetzt und die Abkühlung der Mischung beschleunigt wird.

Aber auch bei diesem Verfahren, insbesondere bei der Herstellung sehr heiß laufender Mischungen oder bei Mischungen, die nur eine sehr kurze Mischzeit

benötigen, ist eine Unterstützung oder Verbesserung der Abkühlung wünschenswert.

5

10

15

20

25

30

Einem direkten Zusatz von Wasser zur Kautschukmischung zu Kühlzwecken steht entgegen, dass Kautschukmischungen fast ausschließlich aus hydrophoben Mischungsbestandteilen (Kautschuk, paraffinische Weichmacher, Ruß, paraffinische Wachse etc.) bestehen, Wasser aber hydrophil ist.

In der EP 0 837 095 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung einer Kieselsäure enthaltenden Kautschukmischung beschrieben, bei dem eine verbesserte Verteilung des Füllstoffes Kieselsäure und gute Vulkanisateigenschaften dadurch erzielt werden können, dass die Mischungen nach ganz bestimmten Temperaturprofilen geknetet werden. Die Ankopplung der Kieselsäure an das Silan-Kupplungsagens soll bei Temperaturen von 130 bis 140 °C erfolgen. Die Temperatur kann durch die Rotationsgeschwindigkeit der Rotoren oder durch die Einbringung von Wasser direkt in die Mischung erfolgen. Das Wasser wird im letzteren Fall in Mischung eingearbeitet. Aber auch diesem System haften, obwohl über die Kieselsäure ein teilweise hydrophobes Element eingebracht wird, die grundsätzlichen Mängel wasserenthaltender Mischungen an, wie z. B dass eingeschlossene Wasserreste in der Mischung verbleiben, die bei der späteren Verarbeitung, z. B. bei der Vulkanisation, zu Ungleichmäßigkeiten am Produkt führen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zu Grunde, bei einem Mischverfahren der eingangs genannten Art die Abkühlung zu verbessern.

Gelöst wird die gestellte Aufgabe erfindungsgemäß dadurch, dass auf die im Stempelkneter gemischte Mischung während des Mischprozesses bei gleichzeitiger Vergrößerung seines Arbeitsvolumens und/oder während des Entleervorganges und/oder bei zusätzlichem Vorhandensein eines stempellosen Kneters (Aggregatkombination) auf die in den stempellosen Kneter überführte Mischung im Verlaufe des weiteren Mischprozesses oberflächlich eine Flüssigkeit aufgebracht wird, deren Siedepunkt unterhalb der angestrebten Endtemperatur der Mischung liegt und die im Verlauf der weiteren Verarbeitung rückstandsfrei verdampft wird.

Die aufgebrachte, insbesondere kalte Flüssigkeit über seine Verdampfungswärme zur direkten Kühlung des Mischgutes genutzt. Die Flüssigkeit verdampft auf der heißen Oberfläche der Kautschukmischung und hinterlässt keine Rückstände auf der Mischung. Der Feuchtigkeitsgehalt der Mischung ist vor und nach dem Kühlprozess unverändert. Dabei ist es wichtig, dass die Flüssigkeit oberflächlich aufgebracht wird und nicht etwa in die Mischung eingearbeitet wird, denn nur bei der oberflächlichen Aufbringung kann die Flüssigkeit rückstandslos verdampfen und es kann effektiv gekühlt werden. Es verbleiben keine eingeschlossenen Flüssigkeitsreste in der Mischung, die bei der späteren Verarbeitung, z. B. bei der Vulkanisation, zu Ungleichmäßigkeiten am Produkt führen würden. Da das zur Kühlung des Mischgutes dienende Flüssigkeit oberflächlich aufgebracht wird, ist ein wesentlicher Punkt, dass das Nutz-Volumen des Stempelkneters nicht verringert wird.

5

10

25

30

Besonders effektiv ist das erfindungsgemäße Verfahren bei Aggregatkombinationen aus Stempelkneter und einem vorzugsweise unterhalb desselben angeordneten stempellosen Kneter einsetzbar und dort wiederum besonders bevorzugt beim Entleerungsvorgang des Stempelkneters und/oder im stempellosen Kneter, da im stempellosen Kneter in der Regel bei niedrigeren Temperaturen gemischt wird und es daher auf eine besonders wirksame Kühlung ankommt.

Die Vergrößerung des Arbeitsvolumens des Stempelkneters kann durch Lüften des Stempels und/oder Vergrößerung des Achsabstandes der Rotoren während des Mischens und/oder durch Öffnen der Entleerungsklappe bewerkstelligt werden. Vorrichtungen, die eine Vergrößerung des Achsabstandes der Rotoren ermöglichen, sind z. B. aus der EP 0 230 333 A2 bekannt.

Gemäß dem nebengeordneten Anspruch 3 wird die Aufgabe ferner gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer Kautschukmischung in einer Aggregatkombination aus einem Stempelkneter und einem vorzugsweise unterhalb desselben angebrachten stempellosen Kneter, bei dem die inneren Metallflächen des stempellosen Kneters vor oder während der Überführung des Mischgutes vom Stempelkneter in den stempellosen Kneter durch Aufbringung von Flüssigkeit

und/oder Anblasen mit vorzugsweise getrockneter Luft gekühlt werden, wobei die Flüssigkeit im Verlauf der weiteren Verarbeitung rückstandsfrei verdampft wird.

Da es sich bei dem stempellosen Kneter um ein offenes System handelt, können vorteilhafterweise die bei der Verdampfung entstehende Gase ungehindert entweichen. Die inneren Metallflächen des Kneters, d. h. die Kneterwände und die Rotoren, werden von innen direkt mit einer Flüssigkeit und/oder Luft gekühlt und die kühlen inneren Metallflächen bewirken dann eine Kühlung der in den stempellosen Kneter überführten Mischung. Dieses Verfahren ist bei der Aggregatkombination aus Stempelkneter und stempellosem Kneter in besonders wirtschaftlicher Weise durchführbar, da während der Kühlung des stempellosen Kneters gleichzeitig im Stempelkneter gemischt werden kann. Die aufgebrachte Flüssigkeit verdampft zum Teil an den heißen Metallwänden. Der nicht verdampfte Teil kann durch die Entleerungsöffnung abgelassen werden. Es ist aber bevorzugt, dass Flüssigkeitsreste nach dem Aufbringen auf die Metallflächen im stempellosen Kneter verbleiben. Diese Reste, werden spätestens im Verlauf der weiteren Mischarbeit durch die Enthalpie der aus dem Stempelkneter in den stempellosen Kneter entleerten Mischung verdampft und tragen auf diese Weise zur weiteren effektiven Abkühlung der Mischung bei.

20

5

10

15

Die Flüssigkeit kann durch Eindüsen und/oder Aufsprühen aufgebracht werden, um eine möglichst gleichmäßige und feine Verteilung der Flüssigkeit auf der Oberfläche der Kautschukmischung bzw. den inneren Metallflächen zu erzielen. Zu diesem Zweck können in die Kneterwand Einspritzdüsen eingebracht und/oder über dem stempellosen Kneter Sprühdüsen angebracht werden.

25

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Verdampfung der auf das Mischgut oder die inneren Metallflächen aufgebrachten Flüssigkeit durch einen Luftstrom, insbesondere mittels eines Gebläses oder Ventilators, beschleunigt wird.

30

Je nach verwendeter Flüssigkeit und angestrebter Endtemperatur der Mischung kann durch die Absenkung des Siedepunktes der aufgebrachten Flüssigkeit durch Evakuierung die Kühlprozess beschleunigt oder ermöglicht werden. Die Abkühlung kann z. B. in vorteilhafter Weise verstärkt werden, indem - wie z. B. in der

Anmeldung DE 40 27 261 C1 beschrieben – die Evakuierung durch Abschottung des Zwischenraumes zwischen der Entleerungsöffnung des Stempelkneters und der Einfüllöffnung des stempellosen Kneters und Anlegen eines Vakuums erfolgt.

Um eine ausreichende Kühlung des Mischgutes zu bewirken, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn pro 100 Gew.-Teile Mischung im Kneter 5 bis 20 Gew.-Teile Flüssigkeit auf das Mischgut oder die inneren Metallflächen aufgebracht werden.

Die Flüssigkeit kann in einer oder mehreren Portionen auf das Mischgut oder die inneren Metallflächen aufgebracht werden.

Als zum Kühlen verwendete Flüssigkeit können verschiedenste Flüssigkeiten verwendet werden. Besonders bevorzugt werden allerdings Wasser und Ethanol eingesetzt. Diese Substanzen sind in großen Mengen verfügbar, haben einen niedrigen Siedepunkt und sind im Hinblick auf die Umweltbelastung und der leichten Regenerierungsmöglichkeit nicht als kritisch anzusehen.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird dem zur Kühlung eingesetzten Wasser zumindest ein Netzmittel zugesetzt. Das Netzmittel verringert die Oberflächenspannung und ist in der Lage, die Oberfläche weitgehend vollständig und flächig zu benetzen, wodurch der Abkühlungseffekt weiter verbessert wird.

Als Netzmittel eignen sich anionische, kationische oder nicht ionische Netzmittel. Das oder die Netzmittel werden dabei dem zur Kühlung verwendeten Wasser in Konzentrationen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 1 Gew.-% zugesetzt. Dabei ist es ferner von Vorteil, wenn solche Netzmittel verwendet werden, die Kalkablagerungen verhindern oder verzögern.

Die Erfindung wird nun anhand der Zeichnung, die ein Ausführungsbeispiel darstellt, näher beschrieben. Dabei zeigt die einzige Zeichnungsfigur einen senkrechten Schnitt durch jene erfindungsgemäße Variante einer Vorrichtung zur Herstellung

30

von Kautschukmischungen, die einen Stempelkneter und einen stempellosen Kneter aufweist.

Im Nachfolgenden werden nur die wesentlichen Bestandteile dieser Vorrichtung beschrieben, bezüglich weiterer Details wird auf die EP 0 472 931 A1 verwiesen, die diese Kneteranordnung betrifft und ausführlicher beschreibt.

Der in der Zeichnungsfigur obere und einen auf- und abbewegbaren Stempel 10 aufweisende Stempelkneter 1 weist eine Beschickungsöffnung 2 auf, über welche die Grundmischung bildenden Mischungsbestandteile der Mischkammer 13 zugeführt werden. In der Mischkammer 13 befinden sich zwei den eigentlichen Mischprozess nach dem Absenken des Stempels 10 durchführende Rotoren 14.

Nach dem Fertigstellen der Grundmischung wird die Mischkammer 13 durch Aufklappen einer Entleerungsklappe 17 in Form eines Sattels geöffnet und das Mischgut gelangt im freien Fall über einen kanalförmigen Zwischenraum 22 in den zweiten stempellos ausgeführten Kneter 4. Bei der Übergabe der Mischungen vom Kneter 1 in den Kneter 4 ist eine zwischen den Knetern 1, 4 vorgesehene Klappe 23 in ihre strichliniert eingezeichnete offene Stellung geschwenkt worden. Im stempellosen Kneter 4 können dem Mischgut weitere, insbesondere reaktive Zusatzstoffe, wie z. B. der Vulkanisationschemikalien zugefügt werden.

Gemäß der Erfindung wird das Mischgut im stempellosen Kneter 4 zur Abkühlung mit einer Flüssigkeit, z. B. Wasser, besprüht oder die inneren Metallflächen des stempellosen Kneters 4 werden mit einer Flüssigkeit besprüht. Dies kann durch ein Aufsprühen von Flüssigkeit mit oder ohne Einsatz von Düsen erfolgen. Die Düsen bzw. die Einrichtungen, über welche die Flüssigkeit aufgesprüht wird, sind an den betreffenden bzw. der betreffenden Stelle(n) positioniert bzw. werden bei Bedarf dort positioniert und eingesetzt.

Es ist aber auch möglich, die Flüssigkeit bereits im Stempelkneter 1, vorzugsweise kurz vor oder während des Entleerungsvorganges, zuzusetzen. In diesem Fall wird die Flüssigkeit über Einspritzdüsen mit Druck in den Kneter eingespritzt.

30

25

5

10

15

Das Einspritzen erfolgt im Stempelkneter 1 und zwar unmittelbar bevor die Entleerungsklappe 17 geöffnet und das Mischgut in den zweiten stempellosen Kneter 4 überführt wird.

Dem zur Kühlung verwendeten Wasser kann ein Netzmittel zugesetzt sein, um eine möglichst großflächige Verteilung auf der Oberfläche des Mischgutes bzw. auf den inneren Metallflächen des stempellosen Kneters 4 zu erzielen. Als Netzmittel können bekannte anionische, katonische oder nicht ionische Mittel verwendet werden. Der Anteil an Netzmittel im Wasser beträgt insbesondere zwischen 0,01 und 5 %, vorzugsweise zwischen 0,2 und 1 %. Von Vorteil ist es ferner, wenn Netzmittel verwendet werden, die etwaige Kalkablagerungen verhindern oder verzögern. Selbstverständlich ist es darüber hinaus günstig, wenn das aufgesprühte und insbesondere netzmittelhaltige Wasser auf einen möglichst großen Teil der Oberfläche des Mischgutes oder der inneren Metallflächen aufgesprüht wird. Um den Kühlvorgang zu beschleunigen, ist es darüber hinaus auch von Vorteil, wenn unmittelbar nach dem Aufsprühen des Wassers durch ein Einblasen bzw. Zuführen von Luft die Verdunstung beschleunigt und damit die Kühlung verbessert wird.

Eine weitere Möglichkeit ist es, den Zwischenraum zwischen der

20 Entleerungsöffnung des Stempelkneters und der Beschickungsöffnung des stempellosen Kneters abzuschotten und den Verdunstungsvorgang des Wassers durch Anlegen eines Vakuums weiter zu beschleunigen und das Mischgut von Resten an Wasser, niedermolekularen Anteilen an Chemikalien und/oder oligomeren Polymerisationschemikalien zu befreien.

PATENTANSPRÜCHE

- 1. Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen in einem Stempelkneter (1) oder einer Aggregatkombination aus einem Stempelkneter (1) und einem vorzugsweise unterhalb desselben angebrachten stempellosen Kneter (4), da durch gekennzeit ohnet, dass auf die im Stempelkneter (1) gemischte Mischung während des Mischprozesses bei gleichzeitiger Vergrößerung seines Arbeitsvolumens und/oder während des Entleervorganges und/oder bei zusätzlichem Vorhandensein eines stempellosen Kneters (4) (Aggregatkombination) auf die in den stempellosen Kneter (4) überführte Mischung im Verlaufe des weiteren Mischprozesses oberflächlich eine Flüssigkeit aufgebracht wird, deren Siedepunkt unterhalb der angestrebten Endtemperatur der Mischung liegt und die im Verlauf der weiteren Verarbeitung rückstandsfrei verdampft wird.
- 3. Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen in einer Aggregatkombination aus einem Stempelkneter (1) und einem vorzugsweise unterhalb desselben angebrachten stempellosen Kneter (4), da durch gekennzeichnet, dass die inneren Metallflächen des stempellosen Kneters (4) vor oder während der Überführung des Mischgutes vom Stempelkneter (1) in den stempellosen Kneter (4) durch Aufbringung von Flüssigkeit und/oder Anblasen mit vorzugsweise getrockneter Luft gekühlt werden, wobei die Flüssigkeit im Verlauf der weiteren Verarbeitung rückstandsfrei verdampft wird.

- 4. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigkeit durch Eindüsen und/oder Aufsprühen aufgebracht wird.
- 5. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verdampfung der aufgebrachten Flüssigkeit durch einen Luftstrom, insbesondere mittels eines Gebläses oder Ventilators, beschleunigt wird.
- Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Siedepunkt der aufgebrachten Flüssigkeit durch Evakuierung unter die angestrebte Endtemperatur der Mischung gesenkt wird.
- 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Evakuierung durch Abschottung des Zwischenraumes (22) zwischen der Entleerungsöffnung des Stempelkneters (1) und der Einfüllöffnung des stempellosen Kneters (4) und Anlegen eines Vakuums erfolgt.
- Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass pro 100 Gew.-Teile Mischung im Kneter 5 bis 20 Gew.-Teile Flüssigkeit aufgebracht werden.
 - Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigkeit in einer oder mehreren Portionen aufgebracht wird.
 - 10. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Flüssigkeit Wasser aufgebracht wird.
 - 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass dem Wasser zumindest ein Netzmittel zugesetzt wird.

25

- 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass dem Wasser ein anionisches, ein kationisches oder ein nicht ionisches Netzmittel zugesetzt wird.
- 5 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass das bzw. die Netzmittel in einer Konzentration von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1 Gew.-%, zugesetzt wird bzw. werden.
 - 14. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass dem Wasser Netzmittel zusetzt werden, die Kalkablagerungen verhindern.
 - 15. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Flüssigkeit Ethanol aufgebracht wird.

Fig.

